



PCT/EP04/52953

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 24 NOV. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

BEST AVAILABLE COPY

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

CONFIRMATION DE LA
ENVOYÉE LE: 14/11/2003



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire


DB 540 W / 260899

REMISE DES PIÈCES DATE 14 NOVEMBRE 2003 LIEU INPI PARIS F N° D'ENREGISTREMENT 03 13349 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE 14 NOV. 2003 PAR L'INPI		NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE SOLVAY (Société Anonyme) Direction Régionale pour la France 12, Cours Albert Ier F-75383 PARIS CEDEX 08 (France)	
Vos références pour ce dossier (facultatif) S 2003/15			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input checked="" type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N°	Date <input type="text"/>
		N°	Date <input type="text"/>
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/>	Date <input type="text"/>
		N°	Date <input type="text"/>
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Procédé de fabrication d'une résine synthétique et résine synthétique obtenue au moyen de ce procédé			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		SOLVAY	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	Rue du Prince Albert, 33	
	Code postal et ville	1050	Bruxelles
Pays		Belgique	
Nationalité		Belge	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE 14 NOVEMBRE 2003 LIEU INPI PARIS F N° D'ENREGISTREMENT 03 13349 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		S 2003/15	
6 MANDATAIRE			
Nom			
Prénom			
Cabinet ou Société			
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>			
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>			
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :</i>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) SOLVAY (Société Anonyme)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	
 Ph. JACQUES			

**Procédé de fabrication d'une résine synthétique et résine synthétique
obtenue au moyen de ce procédé**

5 L'invention concerne la fabrication de résines synthétiques.

Elle concerne plus particulièrement un procédé pour la fabrication de résines synthétique polymériques comprenant une charge minérale, par la technique de polymérisation en émulsion.

10 L'industrie de l'emballage fait un usage intensif de résines polymériques, spécialement des résines thermoplastiques sous forme de films minces.

Une technique communément utilisée pour fabriquer des feuilles en résine thermoplastique consiste à polymériser un monomère en phase aqueuse, à coaguler le latex résultant de la polymérisation et à soumettre la résine recueillie de la coagulation à un processus d'extrusion-soufflage. Cette technique est
15 notamment appliquée pour fabriquer par exemple des films minces en polychlorure de vinylidène, destinés à l'emballage des matières alimentaires. Les films minces en polychlorure de vinylidène ont en effet l'avantage de présenter une faible perméabilité aux gaz, spécialement à l'oxygène de l'air ambiant, ce qui est favorable à une bonne conservation des matières alimentaires. Elles
20 possèdent en outre les propriétés indispensables à la manutention et la commercialisation des matières alimentaires, telles qu'une grande souplesse et de bonnes résistances mécaniques.

Afin d'améliorer certaines propriétés des films en polychlorure de vinylidène (par exemple leur aptitude au recyclage), il est connu de leur
25 incorporer des charges minérales telles que du carbonate de calcium. Ainsi, dans le document WO 96/22329, on additionne une poudre de carbonate de calcium à une émulsion d'un polymère, avant de coaguler celle-ci pour former la résine. Ce procédé connu est toutefois difficile à mettre en œuvre. Il ne permet notamment pas d'obtenir une distribution homogène des particules de carbonate de calcium
30 dans l'émulsion, ces particules s'adsorbant préférentiellement sur les petites gouttelettes de polymère, au détriment des gouttelettes plus grosses. Les propriétés de la résine obtenue à l'issue du procédé sont dès lors hétérogènes, ce qui se répercute de manière néfaste sur l'extrusion ultérieure de la résine.

On a maintenant trouvé que par un choix approprié de la manière de mettre en œuvre la substance minérale dans l'émulsion du polymère, on pouvait remédier à ce désavantage du procédé connu décrit ci-dessus et de ce fait améliorer l'aptitude de la résine à l'extrusion.

5 L'invention vise donc à fournir un procédé amélioré pour la fabrication d'une résine synthétique chargée d'une matière minérale, qui présente une aptitude optimum à la confection, par la technique d'extrusion-soufflage, de films minces.

10 En conséquence, l'invention concerne un procédé de fabrication d'une résine synthétique chargée de matière minérale, selon lequel on prépare une émulsion aqueuse de polymère, on y additionne une substance minérale et on coagule l'émulsion, le procédé se caractérisant en ce que la substance minérale est ajoutée à l'émulsion à l'état d'un brouet aqueux.

15 Dans le procédé selon l'invention, la résine synthétique est une résine polymérique. L'expression polymère est utilisée dans son acceptation générale et désigne invariablement un homopolymère, un copolymère ou un mélange d'homopolymères et/ou de copolymères.

20 Le procédé selon l'invention s'applique à la fabrication des résines synthétiques par la technique de polymérisation en émulsion. La technique de polymérisation en émulsion est une technique bien connue dans le secteur de la fabrication des matières plastiques. Elle est communément utilisée pour la fabrication des résines vinyliques, spécialement du polychlorure de vinyle, du polychlorure de vinylidène et des copolymères du chlorure de vinyle et du chlorure de vinylidène. L'émulsion aqueuse de polymère, utilisée dans cette
25 technique, désigne une émulsion dudit polymère dans de l'eau ou une solution aqueuse. L'émulsion peut contenir des additifs communément utilisés dans la fabrication des résines synthétiques par la technique de polymérisation en émulsion. Des additifs habituellement utilisés comprennent des stabilisants, des agents tensioactifs, des initiateurs de polymérisation et des plastifiants.

30 La stabilité de l'émulsion va dépendre du diamètre des gouttelettes de polymère. Ce diamètre est lié à plusieurs paramètres, notamment le polymère mis en œuvre, l'initiateur de polymérisation, les agents tensioactifs utilisés et la température. En pratique, on obtient de bons résultats avec des émulsions aqueuses dans lesquelles les gouttelettes de polymère ont un diamètre inférieur à
35 10 μm , de préférence à 5 μm .

Selon l'invention, la substance minérale est additionnée à l'émulsion aqueuse de polymère à l'état de brouet. Par définition, le brouet est une suspension aqueuse pompable de matière solide, ce qui le distingue d'un gâteau de filtration humide. Dans le procédé selon l'invention, la teneur optimum de substance minérale pour réaliser un brouet stable va dépendre de plusieurs facteurs, notamment de la température de travail et de la granulométrie de la substance minérale. En général, des teneurs comprises entre 30 et 250 g/l, plus particulièrement entre 180 et 220 g/l, conviennent bien.

La substance minérale utilisée dans le procédé selon l'invention peut être du carbonate de calcium naturel, notamment de la calcite ou de l'aragonite naturelle, du carbonate de calcium synthétique, de la silice, des argiles, des oxydes d'aluminium, du carbonate ou silicate de magnésium,....

On préfère toutefois, selon une forme d'exécution particulière de l'invention, mettre en œuvre du carbonate de calcium synthétique. Celui-ci peut être obtenu par différents moyens. Selon un moyen qui est préféré dans le cadre de l'invention, on cristallise du carbonate de calcium par carbonatation d'un lait de chaux avec un gaz contenant du dioxyde de carbone. Dans ce moyen préféré, le lait de chaux est généralement obtenu par dispersion de chaux vive en fines particules dans de l'eau et le gaz contenant du dioxyde de carbone est avantageusement un gaz riche, particulièrement un gaz de four à chaux.

Dans un mode d'exécution avantageux de ce moyen de préparation de carbonate de calcium le brouet de carbonate de calcium est préparé in situ dans le lait de chaux.

Le brouet de carbonate de calcium peut éventuellement contenir des additifs destinés à lui conférer des propriétés particulières. Parmi les additifs communément utilisés, on cite des agents tensioactifs et des agents d'enrobage des particules de carbonate de calcium.

L'efficacité du procédé selon l'invention est influencée par les dimensions des particules de substance minérale dans le brouet. En théorie, l'efficacité du procédé et la qualité de la résine obtenue à l'issue du procédé devraient être d'autant meilleures que la granulométrie de la substance minérale est fine.

Selon l'invention, on recommande pour la substance minérale, une granulométrie caractérisée par un diamètre de particule inférieur à 1 μm et une surface spécifique supérieure à 5 m^2/g , le diamètre de particule étant mesuré par la méthode de Léa et Nurse et la surface spécifique étant définie par la méthode normalisée BET (norme ISO9277).

Des particules de diamètre inférieur à 100 nm sont spécialement avantageuses, les diamètres inférieurs à 50 nm étant préférés. La surface spécifique des particules de substance minérale est avantageusement de 15 (de préférence 50) à 100 m²/g, les valeurs de 70 à 90 m²/g étant spécialement recommandées.

La coagulation de l'émulsion aqueuse contenant le polymère est un processus habituel et bien connu de la technique de polymérisation en émulsion. Elle consiste à briser la stabilité colloïdale de l'émulsion en provoquant la coagulation des gouttelettes de polymère qui décantent alors. Différents moyens sont connus pour provoquer la coagulation de l'émulsion. Un moyen préféré consiste à ajouter un agent coagulant à l'émulsion. Celui-ci est généralement un métal ou un sel métallique approprié, par exemple un sel d'aluminium.

La résine synthétique recueillie à l'issue de la coagulation est normalement soumise à un séchage avant d'être stockée pour une utilisation ultérieure.

Toutes autres choses égales, dans le procédé selon l'invention, la qualité et les propriétés de la résine obtenue à l'issue de la coagulation vont dépendre de la conjonction de plusieurs paramètres, parmi lesquels figurent la teneur en polymère de l'émulsion, la teneur en substance minérale du brouet et la quantité de brouet mise en œuvre.

Dans une forme d'exécution avantageuse du procédé selon l'invention, l'émulsion de polymère contient de 30 à 250 g/l de polymère, le brouet contient de 25 à 250 g de substance minérale par kg et le brouet est mis en œuvre une quantité suffisante pour que la résine contienne au moins 1 % en poids de substance minérale. Des quantités comprises entre 1,5 et 3% sont préférées. Cette forme d'exécution de l'invention s'est révélée spécialement adaptée à la fabrication de résine de polychlorure de vinylidène destinée à la fabrication de feuilles pour l'emballage de matières alimentaires. Les feuilles de polychlorure de vinylidène obtenues avec une telle résine présentent des propriétés renforcées en ce qui concerne leur résistance thermique.

En plus de sa granulométrie, la morphologie de la substance minérale s'est également révélée être un paramètre important dans la qualité et les propriétés de la résine recueillie de la coagulation. Dans le cas où la substance minérale est du carbonate de calcium, des résultats remarquables ont été obtenus avec les variétés de carbonate de calcium structurées à l'échelle nanométrique – nanofagots, nanochapelets et nanoaccordéons – obtenues au moyen du procédé décrit et revendiqué dans la demande de brevet WO 03004414.

Toutes autres choses égales par ailleurs, dans le cas de la fabrication de résines vinyliques, spécialement de polychlorure de vinylidène, ces morphologies cristallines du carbonate de calcium structurées à l'échelle nanométrique permettent un rendement d'incorporation optimum à la résine. Par
5 rendement d'incorporation on entend le rapport entre la masse de carbonate de calcium incorporée effectivement dans la résine et celle mise en œuvre dans le brouet.

Comme exposé plus haut, le brouet de substance minérale utilisé dans le procédé selon l'invention peut contenir un agent tensioactif destiné à former un
10 enrobage tensioactif sur les particules de substance minérale. Cet enrobage a pour fonction de faciliter la dispersion des particules de substance minérale dans l'émulsion de polymère. On a toutefois observé que le choix de l'agent tensioactif peut avoir une influence sur les propriétés de la résine et sur celles des produits fabriqués avec cette résine. En particulier, dans le cas de résines
15 vinyliques, spécialement du polychlorure de vinylidène un choix inapproprié de l'agent tensioactif peut avoir une influence négative sur les propriétés des feuilles fabriquées avec la résine, particulièrement sur leur résistance thermique et sur leur imperméabilité à l'oxygène de l'air.

En conséquence, dans une forme d'exécution avantageuse du procédé
20 selon l'invention, lorsque la substance minérale est du carbonate de calcium précipité, le brouet contient un enrobage tensioactif au moyen d'un composé ionique. Ce composé est de préférence compatible avec le latex auquel le brouet est ajouté. Dans le cas où la résine vinylique est du polychlorure de vinylidène, l'agent tensioactif est avantageusement sélectionné parmi les arylsulfonates et le
25 laurylsulfate.

Les résines synthétiques obtenues au moyen du procédé selon l'invention présentent des propriétés remarquables, supérieures à celles des résines connues. Ces propriétés remarquables, particulièrement visibles sur les résines vinyliques, concernent notamment une meilleure aptitude à une mise en œuvre par extrusion
30 grâce à une meilleure homogénéité de la dispersion du carbonate de calcium dans la résine et une porosité améliorée. La porosité de la résine est favorable d'une part à un séchage rapide après coagulation et d'autre part permet une adsorption améliorée d'additifs lors d'un traitement ultérieur dans une extrudeuse. De plus, les films obtenus, malgré l'augmentation de leur porosité, gardent leurs bonnes
35 propriétés barrière à l'oxygène, grâce à l'homogénéité remarquable de la dispersion obtenue.

L'invention concerne dès lors également les résines synthétiques pouvant être obtenues au moyen du procédé selon l'invention.

Les exemples dont la description suit servent à illustrer l'invention, sans toutefois limiter la portée des revendications qui suivent.

5 Dans chaque exemple, on a préparé une émulsion aqueuse de polychlorure de vinylidène (PVDC) dans de l'eau déminéralisée par la technique de polymérisation en émulsion. L'émulsion obtenue contenait 200 g de PVDC (poids de matière sèche) par litre.

On a préparé parallèlement un brouet de carbonate de calcium comprenant 10 100g de carbonate de calcium (poids de matière sèche) par litre.

On a ensuite ajouté à l'émulsion 0,2 g d'aluminium (agent coagulant) par l et une quantité de brouet réglée pour que le latex contienne une quantité de carbonate de calcium sensiblement égale à 2,5 % du poids de matière sèche du latex. Le mélange a été maintenu à une température de 13 °C pendant le temps 15 nécessaire pour obtenir la coagulation complète du latex. La résine recueillie à l'issue de la coagulation a ensuite subi un traitement thermique pendant 90 min à 70 °C. La résine a ensuite été lavée avec de l'eau déminéralisée, puis séchée par fluidisation dans de l'air ambiant à 60 °C.

La résine obtenue a ensuite été analysée en ce qui concerne les paramètres 20 suivants :

- Le rendement d'incorporation (Rdt) du carbonate de calcium dans la résine, exprimé en pour cent du poids de carbonate de calcium (à l'état sec) mis en œuvre dans le brouet ;
- La porosité DOP, mesurée par adsorption d'un plastifiant dans 25 les pores de la résine. La résine (granulométrie ?) est mélangée (durée) à du plastifiant DOP à température ambiante. Après centrifugation, on détermine par pesée la quantité (exprimée en PCR, pour 100 g de résine) de plastifiant adsorbé; l'aptitude de la résine à adsorber un plastifiant et à subir une extrusion est proportionnelle à la porosité DOP ;
- 30 - La masse volumique à l'écoulement libre (en abrégé MVAEL) ;
- La distribution granulométrique de la résine ;
- La stabilité thermique (St) de la résine.

La distribution granulométrique de la résine a été déterminée par la méthode du tamisage. On a en outre calculé le diamètre moyen d_m , le diamètre 35 d_{50} et l'étalement granulométrique η de la résine, ces trois paramètres étant définis par les relations.

$$d_m = \frac{\sum n_i d_i}{n} ;$$

5
$$\eta = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}}$$

où n_i désigne le poids des particules de diamètre d_i ;

n désigne le poids total de la résine ($= \sum n_i$) ;

10 d_{90} désigne le diamètre du tamis à travers lequel passent 90 % du poids de la résine ;

d_{10} désigne le diamètre du tamis à travers lequel passent 10 % du poids de la résine ; et

d_{50} désigne le diamètre du tamis à travers lequel passent 50 % du poids de la résine.

15 Pour mesurer la stabilité thermique (St) de la résine, on soumet la résine, chauffée à 160 °C, à l'action d'un malaxeur, on mesure le couple de rotation du malaxeur et on détermine le moment où on décèle une augmentation de ce couple. Cette augmentation du couple du malaxeur correspond à une réticulation de la résine, corollaire de sa limite de stabilité. La stabilité de la résine est
20 d'autant meilleure que le temps nécessaire pour obtenir la réticulation est long.

La résine a par ailleurs été soumise à un test d'extrusion-soufflage pour mesurer sa perméabilité à l'oxygène. Avant extrusion, la résine a été additivée par mélange à 70°C au moyen de

- 4% en poids de dibutylsébaçate ;
- 25 - 1,2 % d'huile de soja époxydée.

La paraison tubulaire recueillie de l'extrudeuse chauffée à 150°C a ensuite été convertie en un film par soufflage.

La feuille a été soumise à un test pour déterminer sa perméabilité à l'oxygène. A cet effet, on l'a disposée dans une enceinte dans laquelle on a
30 réalisé une température de 25°C et une humidité relative de 85%. On a fait circuler un courant d'oxygène sur une des faces de la feuille, on a fait circuler un courant d'azote sur son autre face et on mesuré la teneur en oxygène dans le courant d'azote recueilli de l'enceinte. On en a déterminé le volume d'oxygène traversant 1m² de la feuille, en 1 jour, à la pression atmosphérique, en lui
35 supposant une épaisseur de 1µm.

Exemple 1 (conforme à l'invention).

On a utilisé du carbonate de calcium présentant la morphologie ultra-fine, ayant un diamètre moyen de 15 nm et de l'arylsulfonate à titre d'agent d'enrobage et présentant une surface spécifique supérieure à 80 m²/g.

Exemple 2 (conforme à l'invention).

- 5 On a utilisé le même carbonate de calcium que dans l'exemple 1 mais du laurylsulfate à titre d'agent d'enrobage.

Exemple 3 (conforme à l'invention)

- 10 On a utilisé du carbonate de calcium structuré à l'échelle nanométrique, obtenu selon le procédé décrit dans la demande WO 03 004414, ayant une surface spécifique de 25 m²/g, enrobé au moyen d'arylsulfonate.

Exemple 4 (exemple de référence).

Dans cet exemple, on a coagulé la résine en l'absence de carbonate de calcium.

Les résultats des essais sont répertoriés au tableau ci-dessous.

Exemple	1	2	3	4
Rdt (%)	56	54	70	--
DOP	41	40,5	--	15
MVAEL	0,56	0,63	0,49	0,65
> 850 µm (g)	62	74	147	116
850-500 µm (g)	93	84	109	219
500-250 µm (g)	104	98	116	259
250-104 µm (g)	147	218	560	204
104-45 µm (g)	377	358	4	114
< 45 µm (g)	217	168	64	88
d _m (µm)	250	270	430	450
d ₅₀ (µm)	55	70	140	240
D	9	7	6	3
St (min)	13	15	14	7
Perméabilité à l'O ₂ (cm ³ .µm/m ² .j.atm)	785	830	1010	950

- 15 Une comparaison des résultats des exemples 1 et 2 (conformes à l'invention) avec ceux de l'exemple 4 (non conforme à l'invention) fait immédiatement apparaître le progrès apporté par l'invention, notamment en ce qui concerne l'aptitude de la résine à l'extrusion (porosité DOP) et sa résistance thermique, sans perte des propriétés barrière.

REVENDEICATIONS

1 - Procédé de fabrication d'une résine synthétique chargée de substance minérale, selon lequel on prépare une émulsion aqueuse de polymère, on y additionne une substance minérale et on coagule l'émulsion, caractérisé en ce que la substance minérale est ajoutée à l'émulsion à l'état d'un brouet aqueux.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère comprend un polymère vinylique.

3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le polymère comprend du polychlorure de vinylidène.

4 - Procédé selon l'une quelconques des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la substance minérale du brouet est à l'état de particules de diamètre inférieur à 5 μm et présentant une surface spécifique supérieure à 15 m^2/g .

5 - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la substance minérale du brouet présente un diamètre de particule de 20 à 50 nm et une surface spécifique de 70 à 90 m^2/g .

6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le brouet est mis en œuvre en une quantité suffisante pour que la résine contienne de 1,5 à 3% en poids de substance minérale.

7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la substance minérale est du carbonate de calcium précipité par carbonatation d'un lait de chaux.

8 - Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que les particules de carbonate de calcium portent un enrobage d'un tensioactif sélectionné parmi les arylsulfonates et les laurylsulfonates.

9 - Résine synthétique susceptible d'être obtenue au moyen d'un procédé conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 8.

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP04/052953

International filing date: 12 November 2004 (12.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR
Number: 03 13349
Filing date: 14 November 2003 (14.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 19 January 2005 (19.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.